



(20)314

特許庁長官 齋藤 英雄 殿

優先権主張
国 名 アメリカ合衆国
出 願 日 1974年3月14日
出 願 番 号 451,259

特 許 願 (特許法第8条ただし書の規定による特許出願)

昭和50年3月14日

1. 発明の名称

シリカのキセロゲルを支持体とする触媒及びその調製方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 17

3. 発明者

住 所 アメリカ合衆国 45215 オハイオ, ヨミング ウェスト
シャーロット アグエニュー 58

氏 名 オービル デアシー フランプトン

国 籍 アメリカ合衆国

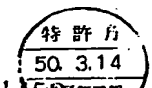
4. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国 10016 エヌ. ワイ. ニュー ヨーク,
パーク アグエニュー 99

名 称 ナショナル デイステイラーズ アンド ケミカル
コーポレーション

代表者

国 籍 アメリカ合衆国



明 細 書

1. (発明の名称)

シリカのキセロゲルを支持体とする触媒及びその調製方法

2. (特許請求の範囲)

(1) 活性の触媒物質と予備形成された支持体とを含み、該活性触媒物質が、元素の周期律表の群IB, IIB, IVB, V, VIB, VI, およびVIIに属する元素の金属、塩、酸化物、酸、合金、ヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩、およびこれらの混合物である触媒において、前記支持体として、300℃以下の温度で蒸気処理された正規のまたは中位の密度を有するシリカのキセロゲルを含むことを特徴とする触媒。

(2) 前記の蒸気処理されたキセロゲルは、「マーチン」直径0.5~2.5.0mm、かさ密度0.35~0.7.5g/cc、気孔容積0.4~2.2cc/g、BET表面積20~800m²/g、および50の粒子について4.0ポンド以下でない平均破砕強度を有し、且つ乾量基準重量でSiO₂99%以上、Fe₂O₃0.01

⑪特開昭 51-1389

⑬公開日 昭51.(1976) 1. 8

⑭特願昭 50-30272

⑮出願日 昭50.(1975) 3. 14

審査請求 未請求 (全1頁)

庁内整理番号

7351 41
6518 4A 6956 4J
6518 4A
7308 4A

⑤2日本分類

13091
130902
130903
15 F131.1
16 A011

⑤1 Int. Cl²

B01J 21/08
B01J 23/40
C01B 33/160
B01D 53/34
C07B 3/00

~0.03%, Na₂O 0.02~0.09%, および Al₂O₃ 0.4%以下の化学組成を有することを特徴とする前項1に記載の触媒。

(3) 「マーチン」直径2.0~5.0mm、かさ密度0.42~0.70g/cc、および気孔容積0.44~1.15cc/gであることを特徴とする前項2に記載の触媒。

(4) 前記の活性触媒物質はパラジウムであることを特徴とする前項1~3に記載の触媒。

(5) 前記活性触媒物質は更にH₃PO₄を含むことを特徴とする前項4に記載の触媒。

(6) 中位または正規の密度を有するシリカのキセロゲルを300℃以下の温度で蒸気処理し、生成する該蒸気処理されたキセロゲルに前記活性触媒物質を付着することを特徴とする前項1に記載の触媒を調製する方法。

(7) 付着される前記活性触媒物質は、活性触媒の予備的物質であり、前記キセロゲルを含浸した後該活性触媒に変換されることを特徴とする前項6に記載の方法。

BEST AVAILABLE COPY

(8) 前記キセロゲルは粒子の形であることを特徴とする前項6または7に記載の方法。

(9) 前記キセロゲルは押出体の形であることを特徴とする前項6または7に記載の方法。

(10) 前記予備的物質の含浸は、該予備的物質の水溶液またはアルカリ性溶液によつて行われることを特徴とする前項7～9に記載の方法。

(11) 前記補助的物質はアルカリ性媒質で該活性触媒に変換されることを特徴とする前項7～9に記載の方法。

(12) 蒸気処理されるべき前記中位または正規の密度を有するシリカのキセロゲルは、「マーチン」直径0.5～25.0 μm 、かさ密度0.35～0.75 g/cc 、気孔容積0.4～2.2 ml/g 、BET表面積200～900 m^2/g 、および50の粒子で2.0ポンドを下らない平均破砕強度を有し、且つ乾食基準重量で SiO_2 99%以上、 Fe_2O_3 0.01～0.03%、 Na_2O 0.02～0.09%、および Al_2O_3 0.4%以下の化学組成を有することを特徴とする前項6～11に記載の方法。

3. (発明の詳細な説明)

本発明はシリカゲルに関する。シリカゲルを触媒の支持体として使用することはよく知られている。このシリカゲルは、固体性質のコロイド系であり、凝集構造を形成する水和状態において縮重された珪酸のコロイド状粒子から成っている。これは、小さい、不通気性の、密な、ほぼ球形（直径約100 \AA ）の粒子が、幾分開いた状態に即ちゆるく不規則に結合された集合体である。該粒子は、ゲルが結晶質でないので球状であると思われている。またこの球は同一物質のブリッジ（橋）、またはフィレット（隅肉状のもの）によつて結合していると思われている。この凝集体内の気孔系は該基本粒子と、比表面積、気孔容積および気孔直径によつて特徴づけられるような気孔の集合組織との間の開放空間によつて形成され、前記基本粒子のサイズと結合状態によつて左右される。シリカゲルには一般に2つの型式がある。即ちキセロゲルとエアロゲルである。

エアロゲルは、ゲル化した珪酸溶液の液相が、

特開 昭51-1389 (2)

(13) 「マーチン」直径2.0～5.0 μm 、かさ密度0.42～0.70 g/cc 、および気孔容積0.44～1.15 ml/g であることを特徴とする方法。

(14) 特許請求の範囲第12項に記載の方法において、前記キセロゲルは、かさ密度0.35～0.48 g/cc 、気孔容積0.80～2.2 ml/g およびBET表面積200～500 m^2/g を有する中位の密度のキセロゲルであることを特徴とする前項12に記載の方法。

(15) 前記キセロゲルは、かさ密度0.65～0.75 g/cc 、気孔容積0.3～0.5 ml/g 、およびBET表面積600～900 m^2/g を有する正規の密度のキセロゲルであることを特徴とする前項12に記載の方法。

(16) 前記キセロゲルは149～300℃の温度で蒸気処理されることを特徴とする前項6～15に記載の方法。

(17) 固体の支持された触媒を用いる固定ベッド式触媒方法において、特許請求の範囲第1項に記載の触媒を用いることを含む改良された方法。

もしもゲルが液体から直接に乾燥したならば起るであろう収縮を回避するようにと気相によつて交代された場合の該ゲルである。例えば、キスラー (Kistler) は、該ゲル内の水の大部分をアルコールと交代させ、該ゲルをオートクレーブの中でアルコールの臨界温度以上に加熱し液相と気相の間にメニスカスが存在しないようにし、さらに蒸気を抜くことによつて、シリカのエアロゲルを調製した。このようにして、液相は該ゲル構造が液相と気相の界面の表面張力による圧縮力を受けるとなく除去された。

キセロゲルは、ゲル化された珪酸の水溶液から蒸発により水を除去することによつて調製される。液相の蒸発は、該ゲルの表面における気孔の中でメニスカスを形成し、その結果該液体の表面張力が該ゲルの塊に強い圧縮力を及ぼす。該ゲルが密になり得る程度は、該表面張力による圧縮と該ゲル構造の圧縮に対する抵抗との間の平衡によつて定まる。圧縮は気孔の直径が小さい程増大し、圧縮に対する抵抗は、詰込み密度が高い程増大する

該ゲルの強度に、更に合体した構造体に一層強く左右される。従つて、極めて小さい極限のシリカ単位で構成され且つ低いシリカ濃度で形成された高い比面積のゲルは、乾燥の際に大きく収縮し細かく破砕される。

シリカゲルの技術の多くは、乾燥の際に収縮または破砕が起らず触媒ベースとして適当であるような高い強度のゲル塊をつくる問題を伴う。また一方では、極めて軽く且つ脆くて細かな粉末に容易にくだかれ、プラスチック、ゴム等に入れるファイラーとして用いるゲルをつくる重要な技術が開発された。しかしこの型のキセロゲルは、固定ベッドにおける触媒の支持体には適しない。

他の固体形式のシリカは、結晶質の石英、燐珪石または鱗石英、およびクリストバル石を含むがこれらは部分的に非多孔質であるので、一般に触媒支持体としては適当でない。これはオパール即ち非結晶形シリカについてもあてはまる。

ベレット化した珪藻土は、多孔質構造を有し破砕に対してかなり抵抗するので、時により触媒支

持体として用いられる珪質材料として天然に発生する形のものである。しかしこれは、多くの触媒反応に有害とみられるアルミナおよび鉄の不純物をも含んでいる。

シリカゲルの熱水処理の1つの型式を触媒支持体としての使用に結びつけることに関してかなり多数の文献がある。例えば、Czarny その他は、Przem. Chem. 46 (4), 203~207 (1967) に、水の圧力(熱水処理)の影響に関する研究を発表し、これらのゲルを気孔構造の触媒性に及ぼす影響の研究に利用することを提案した。ドイツ国特許第 2,127,649 号では、巨視的シリカゲルの球を蒸気と水溶性アンモニアとの中で10バールの圧力において3時間加熱することによつて調製し、生成する材料が触媒過程に用いられることを教えている。フランス国特許第 1,585,305 号は、シリカゲルの表面を、水としての容積が10多という程度の低いアルコール蒸気中の熱処理を用いて、その活性を低下させることなくまたはその性質を変えることなく硬化する方法に関するも

のである。Schlaefter その他は、J. Phys. Chem. 69 (5), 1530~6 (1965) に、シリカゲルとアルミナゲルを中温度乃至高温温度における蒸気に露出させる際に発生する物理変化を試験し、シリカゲルの表面積と気孔容積は、該蒸気露出を継続する際のこれに対する安定性が、シリカ-アルミナのクラッキング触媒と比べて低いことがわかつたと発表している。

その他、シリカゲルの破砕強度を蒸気または水の処理によつて増大することに関する技術文献もある。例えば、Bochnikov その他の、Zh. Prikl. Khim. 38 (10), 2157~65 (1965)、および Sultanov によるロシア国特許第 281,431 号を参照されたい。気孔特性を変えるシリカゲルの蒸気処理に関する他のいくつかの文献もある。

ドイツ国特許第 2,237,015 号は、処理されるシリカゲル担体に支持された有機水和触媒に関する。このシリカゲル担体材料は、増大された破砕強度の材料を得るために、200~350℃、好適には250~300℃の温度の蒸気または蒸

気と窒素の混合物で30~1500 psigの圧力のもとに処理される。

このドイツ国特許は、シリカゲルの該蒸気処理がその破砕強度を増大すると教えているけれども該ゲルの破砕強度そのものは前記有機水和触媒に移り得ない点に注目することが重要である。例えば、処女品位 57 ID のシリカのキセロゲルの資料は、4.7 ポンド14多で2ポンドに解しいか2ポンド以下という平均破砕強度を持つのに対し、該キセロゲルから作られた燐酸のオレフィン系触媒は2ポンド7.2多で2ポンド以下というはるかに低い平均破砕強度を有する。

我々は今や、あるシリカのキセロゲルを蒸気処理することによつて、改良された破砕強度のキセロゲルを得ることが可能であり、これを各種の触媒物質の支持体として用いることができるし、また生成する触媒は改良された破砕強度を有し、更にこれから詳しく説明するような予期しなかつた驚くべき利点のあることを知つたのである。

本発明は、固定ベッドに支持された触媒に関し

更に詳しくは該支持体がある特定の温度条件のもとに蒸気で処理されたシリカのキセロゲルであるような固定ベッド支持の触媒に関する。なお、詳しくいえば、本発明は、活性の触媒物質と予備形成された支持体とを含み、該活性触媒が、元素の周期律表の群ⅠB、ⅡB、ⅢB、ⅣB、ⅤB、ⅥBおよびⅦBに属する元素の金属、塩、酸化物、酸、合金、ヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩、およびこれらの混合物であり、且つ前記支持体として、300℃以下の温度で蒸気処理された正規のまたは中位の密度を有するシリカのキセロゲルを用いるような触媒に関する。

本発明の好適実施例によれば、改良された破砕抵抗性を有するシリカのキセロゲルは、前記活性触媒物質を付着する前に蒸気処理によつて調製される。前述のように、キセロゲルは強くて硬い塊かまたは極めて軽くて脆いゲルとして作られることができる。本発明の触媒として適するものは前者だけである。

従つて本発明の触媒を調製するのに用いられる

る。

中位の密度のキセロゲルは、かさ密度0.35～0.48 g/cc、気孔容積0.80～2.2 ml/g およびBET表面積200～500 m²/g を有する。正規の密度のキセロゲルは、かさ密度0.65～0.75 g/cc、気孔容積0.3～0.5 ml/g およびBET表面積600～900 m²/g を有する。適当なキセロゲルは市場で入手できる。中位密度の材料は、メアリーランド州バルチモアのW. R. Grace & Co.の支社、Davison 化学工業会社製等級5-7の中位密度(ID)シリカゲルと、アラバマ州モビールのEagle 化学工業会社製3～12メッシュのIDシリカゲルの例が挙げられる。正規密度(RD)のキセロゲルは、前記のDavison 化学工業会社製等級0.3の正規密度ゲルの例が挙げられる。

該シリカゲルは、反応器に入れられ、次に大気から密閉され、窒素等の不活性ガスで空気を浄化される。該キセロゲルは、圧力のもとに加熱されながらその処理温度が前記反応器の入口ゾーンおよび出口ゾーンの両方で到達されるまで水蒸気に

特開 昭51-1389(4)

シリカゲルは、正規の密度(RD)か中位の密度(ID)を有するシリカのキセロゲルかまたはID抽出体の何れかで、次の性質によつて特徴づけられるものでなければならない。

「マーチン」直径：

0.5～25.0 μm、好適には2.0～5.0 μm

かさ密度：

0.35～0.75 g/cc、好適には0.42～0.70 g/cc

気孔容積：

0.40～2.2 ml/g、好適には0.44～1.15 ml/g

BET表面積： 200～900 m²/g

化学組成： SiO₂ >99% (乾量基準)

Fe₂O₃ 0.01～0.03% (乾量基準)

Na₂O 0.02～0.09% (乾量基準)

Al₂O₃ 0.4% (乾量基準)

50の粒子の平均破砕強度(乾燥状態)：

>20ポンド

該キセロゲルの平均破砕強度は、平行な板の間で1つの粒子をようやく砕くのに必要な最小の力を測定する chatillon ペレット試験機で決定され

露出される。加熱は、該反応器を加熱するかまたは該反応器を介して水蒸気で随意に飽和された高温の不活性ガス流を通ずることによつて達成される。しかし、液体の水が全く存在しないことが重要である。

適当な温度条件と圧力条件とが一度達成されると、前記ゲルは、好適には4～16時間にかけて蒸気処理される。水蒸気は、そのままか又は窒素或いはエチレンのような不活性ガスで随意に希釈して用いられることができる。採用される全圧は40～1500 psiの範囲にあり、水蒸気が40～225 psiの範囲で分圧として貢献する。処理温度は少なくとも149℃であり、該温度が300℃以上にならないようにする注意が行われる。該キセロゲルが周囲温度から該処理温度に加熱されると、該キセロゲル上の蒸気は少なくとも149℃まで水で飽和されることが好ましい。その後該キセロゲルは周囲温度にそのまま冷却されるかまたは該ゲルに冷温の窒素等の不活性ガスを循環させることによつて加速冷却される。エチレンも冷却用

ガスとしては満足なものである。該ゲルが冷却した後、該反応器は大気圧またはそれ以下に減圧される。

別のやり方として前記シリカのキセロゲルが圧力容器に装入され、次に該圧力容器が不活性ガスで加圧されることもできる。該キセロゲルは次に蒸気状態の水だけが該ゲルをとりまく該不活性ガスと混和しながら加熱される。該不活性ガスは水蒸気で飽和した状態に保たれる。これは、例えば最初から該容器に液体の水を装入すると共にこれを分離させ該キセロゲルと接触しないように保持することによつて達成することができる。次に該容器は閉じられ、加圧され、外部から加熱される。この場合、該液体の水も加熱され蒸発し周囲のガスをあらゆる温度の水蒸気で飽和する。水の量は処理温度で完全に蒸発するように制限されるのがよい。該処理の終りでは、前記容器は該処理温度で減圧され、冷温の湿つた不活性ガスを全面的に通され、まだ液体の水を凝縮させていない前記キセロゲルの脱水を起すことなく周囲温度に冷却

される。

生成するキセロゲルは次の特性を有する。

「マーチン」直径：

0.5~25.0 μ m、好適には2.0~5.0 μ m

かさ密度：

0.35~0.75 g/cc 好適には0.42~0.70 g/cc

気孔容積：

0.40~2.2 ml/g、好適には0.44~1.15 ml/g

BET 表面積： 20~800 m²/g

50の粒子の平均破砕強度（乾燥状態）：

>4 ポンド

水溶液ならびに350℃の蒸気に対して機械的に安定。

この蒸気処理後、該キセロゲルは前記活性触媒物質を含浸される。該キセロゲルは、ラング (Lang) の「化学ハンドブック」（改訂10版）の60~61頁に示されているような元素の周期律の群IB、IIB、IIB、V、VIB、VIB、およびVIIに属する元素を特に含む固体触媒の全スペクトルを支持するのに適する。該触媒を詳しくいえば、次の元素

Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ti, Bi, Sb, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, N, P, As, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Ir, Rh, Pd, および Pt. これらの塩、これらの酸化物、これらの酸、これらの合金、これらのヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩、およびこれらの任意の混合物であり、硫酸溶液またはI₂を随意に付加含浸された前記支持体を有する。

これらの触媒は、非常に多数の固定ベッド即ち蒸気または混合された気体と液体のしたたり落ちるベッドにおいて、触媒的に促進された工業的に重要な例えば次に挙げるような反応に有用である。(1)エチレンの酢酸への酸化、(2)酢酸の存在下におけるエチレンの酢酸ビニルへの酸化、(3)水の存在下におけるプロピレンのアクリル酸への酸化、(4)キシレンのこれに対応する芳香族の酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、またはテレフタル酸への酸化、(5)プロピレンのアクリロニトリルへのアミノ化、(6)n-ブチレンの酸化性脱水素反応、(7)ニトリルの還元性アミノ化、(8)内燃機関から出る廃ガスの酸化、(9)不飽和化合物の水素添

加、(10)オレフィンの重合、(11)パラフィン系炭化水素の酸化、(12)SO₂のSO₃への酸化、(13)フェノールのシクロヘキサノールへの水素化、(14)オキシ合成、(15)ニトロソ化合物の水素化、および(16)エタノールの酢酸への酸化。

かくして本発明は、調製に水溶性のおよびまたはアルカリ性の媒質を必要とする組成のためにこれまで不可能であつた固定ベッドによる不均質酸化触媒の支持体として、正規の密度または中位の密度を有するシリカのキセロゲルの粒子または押出体を用いることを可能にする途を拓くものである。例えば、クロロパラダイトナトリウム (Na₂PdCl₄) とクロロ金酸 (HAuCl₄) の混合水溶液をある支持体に付着し、これを加熱することによつて、該粒子が乾燥状態で自由に流れるようになるまで濃縮し、次に該粒子をアルカリ性フォルムアルデヒド溶液に浸漬して該塩を金属即ちPdおよびAuに還元する仕方であつて該支持体を含浸させると、非常に活性のある酸化触媒が調製される。次に該粒子は乾燥され微量の酢酸を含む水で洗浄さ

れ、酸化反応に有害な塩素イオン、ならびに塩化ナトリウム、苛性ソーダおよび他の不純物を洗去される。水溶性の H_3PO_4 を含浸された場合の生成物は、エチレンを酢酸に酸化させることに對して触媒的に活性である。しかし、蒸気を用いないで処理された正規密度のキセロゲルは、水溶液の存在下で分解し、従つて水溶液を含浸もされないし水溶液で洗浄もされない。更に該キセロゲルはアルカリ性溶液の存在下ではゼラチン状になる。

アルカリのこの存在は、パラジウム塩をナトリウムボロヒドライド、水素、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、 CO, NH_3 またはアルコール類のようないくつかの可能な還元剤で還元する際非常に有利であることが発見された。しかしアルカリ性溶液は、蒸気処理されない中位密度のゲルのデクレベーション（塩がばちばち焼ける現象）を起し、これらをゼラチン化するので固定ベッドにおける触媒の支持体としては全く不適當である。粉末状の中位密度を有するシリカゲルからの押出体も、アルカリ性溶液にさらされると大いに弱くな

成する溶液を含浸され、乾燥され、そのとき該ゲルが殆んど乾燥状態となるまで該溶剤は蒸発させられる。次に前記予備的物質は、乾燥、還元、水素添加、酸化、アルカリ処理または酸処理或いは熱分解の処理方法を単独でまたは組合わせることによつて、最終の触媒物質に変換される。次に該ゲルは、もし必要であれば、適當な溶剤で洗浄され、不都合なイオンまたは無縁の可溶性物質を除去され、更に比較のおだやかな状態のもとに乾燥されるのがよい。また次に該ゲルは、もし希望されるか必要であるならば磷酸またはその他の触媒的液体を含浸され、更に乾燥されて最終的触媒につくられるのがよい。

場合によつて、前記蒸気処理されたキセロゲルは、触媒付着の前にアルカリ性または酸性の溶液で予備処理されると有利なことがある。

他の方法では、前記の触媒物質またはこれらの予備的物質は、前記蒸気処理されたシリカゲル粒子が回転する容器の中で転摩され乾燥されているとき、該粒子に噴射されることができる。

る。

正規密度または中位密度の粒子または押出体を高い温度ならびに圧力における蒸気で予備処理すると、これらは水溶液およびアルカリ性溶液に對して機械的に安定となり、従つて前記触媒を調製する際の支持体として適當する。かくして、前記中位密度を有するシリカのキセロゲルのような高い比容積または前記正規密度のシリカのキセロゲルのような高い比表面積を特徴とするシリカゲル支持体で触媒を利用できることになる。更に仕上つた該触媒を十分な破砕強度を持たせるようにする前記蒸気処理による利点も追加される。

前記の付着に對して前記仕上り触媒に従い様々な方法を用いることができる。金属、金属の混合物、貴金属のごとき金属の合金、金属の酸化物および塩、酸化物の混合物、または金属と酸化物との混合物の付着に通ずる1つの方法では、前記触媒物質の可溶性予備的物質または可溶性の混合された予備的物質が適當な揮発性溶剤に溶解され、前記の蒸気処理されたシリカのキセロゲルが該生

前記蒸気処理方法、触媒含浸方法、および触媒反応は、希望に応じて同一の反応器または別の反応器の中で行われることができる。

シリカゲルの電子ミクログラフは、その物理的構造が 100 \AA 程度の直径を有するほぼ球状の基本粒子の集合した凝集体として説明され得ることを示している。該基本粒子は SiO_2 の不規則なる3次元ネットワーク体であり、各珪素原子は4つの酸素と結合し、また各酸素は2つの珪素と結合している。ある位置では、該基本粒子は $Si-O-Si$ の場によつて互に結合することができる。該粒子の表面は、正規のシリカゲルの親水性の根拠となるヒドロキシル基で被われている。

前記蒸気処理方法は、大きな基本粒子が小さい基本粒子の犠牲のもとに成長する結果となり且つその気孔の拡大と表面積の損失を招く物質の蒸気相の移動を伴う。蒸気処理の間に固体物質が移動すると、接触領域における該物質の付着によつて該粒子間にフィレット（隅肉）が形成される結果となる。これによつて該ゲルの破砕強度が高めら

れることは疑いない。小さい基本粒子から大きい基本粒子に物質が移動することは分子の特性である。この本法中、該シリカゲルの骨組は影響されない。従つて気孔容積は変らない。

またこの変化は、前記の乾いたキセロゲル粒子および前記活性触媒を含浸されたキセロゲル粒子の破砕に対する抵抗を増大する結果となる。

以上の論議は本発明の背後にある理論に關することが認められるであろう。これは、本発明の本質を理解する助けとなるように述べたものであり、我々は本発明がこれに限定されるつもりではない。

キセロゲル粒子に關していえば、本発明の蒸気処理の機械的に強化する正規密度に対する効果は同じ中位密度のキセロゲルに対する効果より一層著しい。該中位密度のキセロゲルは、水溶液またはアルカリ性溶液に浸漬された際には、ゼラチン状になるが砕けたりまたは分解したりすることはない。しかし正規密度を有するシリカのキセロゲル粒子は、蒸気処理を受けなければ破砕または分解を起すのである。

Fe (重量% - 乾量基準) 0.02
Na₂O (重量% - 乾量基準) 0.09

該オートクレーブの底に、しかも該ライナーの外側に液体の水9mlを入れた。次に該オートクレーブを閉じ、加熱套管でもつて外部から電氣的に270℃に加熱し、自動的に発生する蒸気圧のもとに64時間該温度に保持した。次に該オートクレーブを室温にまで冷却してから開き、蒸気処理されたゲルを取出した。平均の破砕強度は6.5ポンドに増大していた。

該処理されたキセロゲルを、これにパラジウム塩とクロロ金酸との溶液を含浸させることによつて約1%のPdおよび約0.5%のAuを与えるように、パラジウムと金の金属で被い、次にフォルムアルデヒドのアルカリ性水溶液と共に夫々の金属に還元させた。

このように調製した触媒5gを、6in(長さ)×1/2in(内径)のガラス管の1つのアーム内に入れ、ガラスウールのプラグで該管の底に据えた。該管を140℃の油槽に浸漬し、15%のエ

次の各例は、本発明を更に説明するためのものではあるが、本発明を限定するわけではない。各例とも特に別の指定がなければ、すべての部および百分率は重量に、すべての温度は摂氏によるものとする。

例 1

Davison 化学工業会社製のもので、米商標準系列の6メツシユスクリーンに保持された粒子を持つ中位密度のシリカキセロゲルの試料を、ガラスライナーの中に置き、次にこれを250mlの不銹鋼オートクレーブに挿入した。該試料は次の特性を有した。

等級	57 IDゲル
平均破砕強度 (lbs)	2.5
気孔容積 (α/g)	1.04
表面積 (m^2/g)	350
平均の気孔直径 (Å)	120
全揮発分 (重量% - 約955℃)	4.5
かさ密度 (lbs/ft ³)	27
SiO ₂ (重量% - 乾量基準)	99.5

チレンを含み且つ75℃の氷酢酸で飽和された酸素を該氷酢酸に沸して泡立てるようにし、1時間に2Lの流量と10 psigの圧力とを用いて、該ガスを前記ガラス管に当てた。出てゆくガスは、約-70℃の低温トラップを通過して前記液体を凝縮させるようにした。

分析によれば、前記5gの触媒からビニルアセテナーが作られる速度は、最初の5日間で夫々7.3, 7.5, 7.6, 7.5および7.3 mmol/hrを示した。

例 2 (比較)

例1における触媒の調製を、前記金属を前記と同じシリカゲルに前記蒸気処理を施すことなく付着することによつて、繰返して行つてみた。該ゲルは、フォルムアルデヒドを含む前記アルカリ性水溶液と接触した後、軟い可塑性のゼラチン状の塊に分解した。

例 3

直径1/8 in.長さ1/8 in乃至約3/4 in.表面積が300 m²/gの円筒形をした等級57 ID (Da-

—vison-化学工業会社製SMR7-3741)のキセロゲル微粒子の押出体150mlをガラスライナー内に置き、これを250mlの不銹鋼オートクレーブに挿入した。該オートクレーブの中で該ライナーの外側に10mlの液体の水を入れた。該オートクレーブを閉じ、自動的に発生する蒸気圧のもとに16時間280℃に電気加熱し、その後該オートクレーブを冷却して開いた。次に該蒸気処理された押出体に例1に説明したようなパラジウムと金を被覆した。発生する触媒を、例1に説明した手順によつて酢酸と酸素の存在下でエチレンをビニルアセテートに酸化するのに用いた。最初の5日間における5gの触媒の生産速度は夫々ビニルアセテート8.25, 8.46, 8.45, 8.49および8.24 mmol/hrであつた。

例 4 (比較)

蒸気処理を施さないで同一のキセロゲル押出体を用い、例3の触媒調製を繰返す試みを行つた。前記アルカリ性還元剤を用いたときゼラチン状の塊ができて上つた。この物質は固定ベッド式触媒用

には通しなかつた。

例 5

例1で調製した触媒を、エチレンを酢酸に酸化する触媒に変換した。これには、4.16部の85% H_3PO_4 と13.6部の脱イオン水とで調製した磷酸溶液で該触媒を含浸し、引続きこれを加熱釜によつて発生した高温気流のもとにあつてゆるく回転する開いたガラス皿の中で該触媒を転磨させたとき該粒子が自由に転動するようになるまで該触媒を乾燥した。この H_3PO_4 を含浸させた触媒を反応器の中に置き、これに、150℃、50 psi、ならびに触媒1容に対して1時間につき298容の反応ガスという蒸気空間速度において、エチレン、酸素、および水蒸気を夫々容積比5:1:4に混合したガス混合物を通過させた。このエチレンと酸素は、触媒的に酢酸とアセトアルデヒドに変換した。即ち、75%の酸素が、選択度56%の酢酸、選択度6%のアセトアルデヒド、および選択度約23%の CO_2 に変換した。選択度の各々は、反応した全エチレンを基礎にした。

例 6

Davison 化学工業会社製等級03 RDゲルの正規密度キセロゲル粒子の試料を8メツシユスクリーンに保持した。試料は次の特性を有した。

平均破砕強度	8.2 ポンド
BET 表面積 (m^2/g)	800
気孔容積 (cc/g)	0.45
平均気孔直径 (\AA)	22
全揮発分 (重量% - 約955℃)	6.0
かさ密度 (g/cc)	0.69
組成 (重量% - 乾量基準)	
SiO_2	99.7
Fe	0.03
Na_2O	0.02

これをガラスライナーの中に置き、次に250mlの不銹鋼オートクレーブへ挿入した。該オートクレーブの底の該ライナーの外側に10mlの液体の水を入れた。該オートクレーブを閉じ、外部から電氣的に270℃に加熱し、自動発生した蒸気圧のもとに16時間該温度に保持した。次に該オ

ートクレーブを室温に冷却してから開いて該蒸気処理されたキセロゲルを取出した。平均破砕強度は12.6ポンドに増大した。

次にこの蒸気処理されたRDキセロゲルに、例1に説明したようなPdとAuを被覆した。

例 7 (比較)

同じ正規密度キセロゲル粒子を用いたが前記蒸気処理を施さないで例6の触媒調製を繰返す試みを行つた。しかし、該ゲルは前記被覆溶液に浸漬したとき分解し、次にフォルムアルデヒドを含む前記アルカリ性水溶液と接触したとき、軟いゼラチン状の塊に変化したのでこの試みは失敗した。

例 8

直径 $1/8$ in. 長さ約 $3/4$ in. 比表面積300 m^2/g および気孔容積0.45 cc/g を有するDavison 化学工業会社製SMR7-3741のIDシリカキセロゲルの押出体60.72gを、ガラスライナーの中に置き、次にこれを250mlの「マグナ-ダッシュ」(Magna-Dash)不銹鋼オートクレーブに挿入した。該オートクレーブの中の該ライナーの外側に液体

の水10mlを入れ、該オートクレーブを閉じた。次に該反応器を280℃に加熱し、自動発生蒸気圧のもとに17時間該温度に保持し、その後該オートクレーブを周囲温度に冷却した。該押出体を取り出し100℃で2.5時間真空乾燥した。該キセロゲル押出体の最終重量は5.821gであつた。

アルカリ性フォルムアルデヒド水溶液を用いて1% Pdと0.5% Auを含み該パラジウムと金を夫々金属に還元する触媒を調製した。該触媒の30mlを、85% H_3PO_4 の2.57gを20mlに希釈することによつて調製した溶液20mlで処理し、次に高温気流のもとにおいて回転するガラス皿上で乾燥して最終の触媒をつくつた。

該最終触媒の30mlを反応器の中に置き、触媒的にプロピレンをアクリル酸に酸化するのに用いた。このときの温度は195℃、圧力は大気圧、用いた混合ガスは、供給速度が10cc/minのプロピレン、供給速度が178cc/minの空気、および供給速度が160cc/minの水蒸気とから成つていた。この構成は、空気とプロピレンの混合物を80

℃の水に通過させることによつて達成された。28時間の換算後、アクリル酸は、24.8mmol/触媒1L/hourの割合で生産された。

例 9 (比較)

蒸気処理を施すことなく同一のシリカキセロゲルから例8の触媒を調製する試みを行つた。しかし、前記のアルカリ水溶性フォルムアルデヒド還元剤で処理したところ、該押出体は固定ベッド式触媒としては不適当な軟いセラチン状の塊に変化したので、これは失敗に帰した。

例 10

Davison 化学工業会社製等級03 RDゲルの正規密度を有するキセロゲルのシリカゲルを試料として8メッシュスクリーンに保持した。該試料は次の特性を有した。

平均破砕強度 (lbs)	8.2
気孔容積 (cc/g)	0.45
表面積 (m^2/g)	800
平均気孔直径 (Å)	22
全揮発分 (重量% - 約955℃)	6.0

かさ密度 (lbs/ft ³)	43
SiO ₂ (重量% - 乾量基準)	99.7
Fe (重量% - 乾量基準)	0.03
Na ₂ O (重量% - 乾量基準)	0.03

これをガラスライナーの中に置き、次に250mlの不銹鋼オートクレーブに挿入した。該オートクレーブの底の該ライナーの外側に液体の水10mlを入れた。該オートクレーブを閉じ、外部から270℃に電気加熱し、自動発生蒸気圧のもとに16時間該温度に保持した。次に該オートクレーブを室温に冷却してから開いて該蒸気処理されたキセロゲルを取り出した。平均破砕強度は12.6ポンドに増大した。

次に該蒸気処理された正規密度キセロゲルにPdを被覆した。

該触媒を、N-ニトロジメチルアミン (NDMA) から非対称ジメチルヒドラジン (UDMH) への連続混合された液-気相「トリックル」ベッドによる触媒の水素添加に次のようにして用いた。

200ml (140.5g) の該触媒を套管式不銹鋼

反応器に装入して後これを閉じた。該套管に26℃の油を通して循環させ、該ベッドを該温度に保持した。該反応器に窒素を次いで水素を流し込み水素で60 psiに加圧した。

該ベッドの上方にある該反応器に入り込む該供給体は、水素ガスと酸素を含まない水中の20% N-ニトロジメチルアミンの嫌気性溶液とから成つていた。これを、約60 psi/触媒1 ft³/hourの割合で該反応器に送り込んだ。

該ベッドの上方にある該反応器の頂の口に位置する圧力伝達装置とこれに関連する制御装置とによつて制御された弁から入る高い圧力のもとにおける水素で、圧力を60 psiに維持した。かくして、水素は消費される割合で送られた。

液体生産物は、該ベッドの下方に位置し且つ該触媒ベッドより下の一点で液のレベルを維持するように差圧室とこれに関連する制御装置とによつて制御された弁を経て取出した。

定常状態のもとでは、前記N-ニトロジメチルアミンのかなりな部分が非対称ジメチルヒドラ

シに水素添加された。

例 11

垂直に装着された套管付き不銹鋼反応器に例10におけるような正規密度を有するキセロゲルのシリカゲルから調製された触媒200ml(140.5g)を装入し、該容器を閉じ、次に該套管から高温の油を循環させて該触媒ベッドを125℃に加熱すると共に該温度に維持した。

重量で窒素64.1部、酸素19.5部、およびエタノール16.4部から成る125℃に予熱され且つ加圧されたガス混合物を、前記反応器の頂へ連続的に汲上げ、該頂から75 psiの圧力における前記触媒ベッドに通過させ、この間に該エタノールを連続的に蒸気相の中で触媒的に酢酸、アセトアルデヒドおよびCO₂に酸化させた。反応した該ガス混合物は、該反応器の底から、圧力が大気圧に下つた弁を経て取出した。この弁は、前記ベッドの上方にある該反応器の頂の口に連結された圧力伝達装置と反応圧力を75 psiに維持する制御装置とによつて制御した。酢酸とアセトアルデヒ

ドは流れ出るガス流を凝縮器の中で0℃に冷却することによつて液相に凝縮させた。

窒素、酸素およびエタノールの供給速度は夫々591, 157, および92 mmol/hr また酢酸、アセトアルデヒドおよびCO₂の産出速度は、夫々71, 2.7, および3.65 mmol/hrであつた。

特許出願人 ナショナル デイステイラーズ
アンド ケミカル コーポレーション
代理人 弁理士 入江 晃
(外1名)

5. 代理人

住所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
霞が関ビル32階 〒100
霞が関ビル内郵便局 私書箱第49号
入江・萩野 特許事務所
電話 (581)9601(代)
氏名 弁理士(7445) 入江 晃
(ほか1名)

6. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 願書調本 1通
- (3) 委任状及同訳文 追つて補充
- (4) 優先権証明書及同訳文 各1通

7. 前記以外の代理人

住所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
霞が関ビル32階 〒100
霞が関ビル内郵便局 私書箱第49号
入江・萩野 特許事務所
電話 (581)9601(代)
氏名 弁理士(7387) 萩野 平

手続補正書

昭和50年8月8日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 事件の表示
昭和50年特許願第30272号
2. 発明の名称
シリカのキセロゲルを支持体とする触媒及びその調整方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名称 ナショナル デイステイラーズ アンド ケミカル
コーポレーション
4. 代理人
住所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
霞が関ビル32階 〒100
霞が関ビル内郵便局 私書箱第49号
入江・萩野 特許事務所
電話 (581)9601(代)
氏名 弁理士(7445) 入江 晃
(ほか1名)
5. 補正命令の日付
自 発
6. 補正の対象
願書、出願人の住所及び代表者の欄、委任状及び同訳文
7. 補正の内容
別紙のとおり

優先権主張
 出願名 アメリカ合衆国
 出願日 1974年3月14日
 出願番号 451,259

特 許 願 (特許法第36条ただし書)
 の規定による特許出願

昭和50年3月14日

(2,000円)

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

シリカのキセロゲルを支持体とする触媒及びその調整方法
シリカ シロキソゲル ナノクセロゲル

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 17

3. 発明者

住 所 アメリカ合衆国 45215 オハイオ, ヨミング ウェスト
 シャーロット アヴェニュー 58
 氏 名 オービル デアシー フランプトン
 国 籍 アメリカ合衆国

4. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国 10016 ニューヨーク州,
 ニューヨーク, パーク アヴェニュー 99
 名 称 ナショナル デイステイラーズ アンド ケミカル
 コーポレーション
 代表者 クリフオード イー. オマン
 国 籍 アメリカ合衆国

5. 代 理 人

住 所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 霞が関ビル32階 〒100
 霞が関ビル内郵便局 私書箱第49号
 入 江 萩 野 特 許 事 務 所
 電話 (581) 9601 80

氏 名 弁理士(7445) 入 江 晃

(ほか1名)

6. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1通
 (2) 願 書 副 本 1通
 (3) 委任状及同訳文 追って補充
 (4) 優先権証明書及同訳文 各1通

7. 前記以外の代理人

住 所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 霞が関ビル32階 〒100
 霞が関ビル内郵便局 私書箱第49号
 入 江 萩 野 特 許 事 務 所
 電話 (581) 9601 80

氏 名 弁理士(7387) 萩 野 平

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.